

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-335368

(43)Date of publication of application : 22.12.1995

(51)Int.Cl.

H01T 4/12

H01T 21/00

(21)Application number : 06-145554

(71)Applicant : OKAYA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing :

02.06.1994

(72)Inventor : MUKAI AKIO

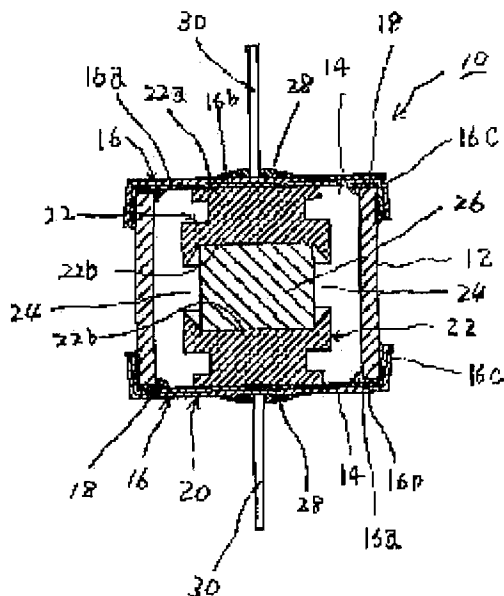
## (54) SURGE ABSORBING ELEMENT, AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To realize a surge absorbing element in which an insulating oxide film is never firmly formed on the outer surface of a cap at the same time when a metal oxide film is formed on the cap inner surface for blocking the opening part of an envelop so as to enhance the fitting with a sealing material.

**CONSTITUTION:** At least a discharge gas and a discharge gap 24 formed between a pair of discharge electrodes 22, 22 are sealed in an airtight vessel 20 formed of an envelop 12 having an opening part 14 on both ends, a cap 16 for blocking the opening part 14, and a sealing agent 18 for bonding the opening part

14 to the cap 16. In such a surge absorbing element 10, the cap 16 has a laminated structure consisting of a first metal layer 16a making contact with the sealing material 18, and a second metal layer 16b higher in oxidization resistance than the first metal layer 16a, and a metal oxide film 32 is formed on the surface of the first metal layer 16a.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-335368

(43) 公開日 平成7年(1995)12月22日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 T 4/12  
21/00

識別記号

F

片内整理番号

8835-5G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-145554

(22) 出願日 平成6年(1994)6月2日

(71) 出願人 000122690

岡谷電機産業株式会社

東京都渋谷区渋谷1丁目8番3号

(72) 発明者 向井 昭雄

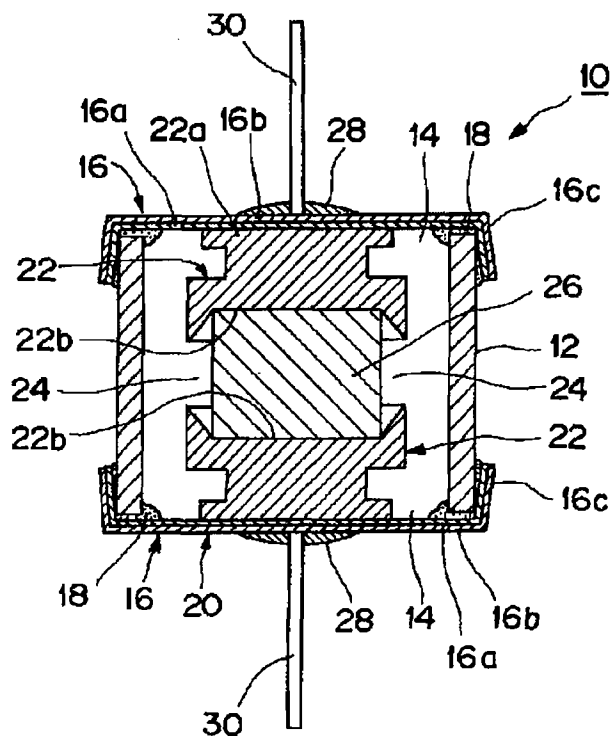
埼玉県行田市斉条字江川1003 岡谷電機産業株式会社埼玉製作所内

(54) 【発明の名称】 サージ吸収素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 外囲器の開口部を閉塞するキャップ内面に、封着材との馴染みを良好にするための金属酸化膜を形成する際に、同時にキャップ外面に絶縁性の酸化膜が強固に形成されてしまうことのないサージ吸収素子を実現する。

【構成】 両端に開口部14を備えた外囲器12と、この開口部14を閉塞するキャップ16と、開口部14とキャップ16とを接合させる封着材18とから成る気密容器20内に、少なくとも放電ガスと、一対の放電電極22、22間に形成された放電間隙24とを封入して成るサージ吸収素子10において、キャップ16を、封着材18と接する第1の金属層16aと、この第1の金属層16aよりも耐酸化性の強い第2の金属層16bとの積層構造と成し、第1の金属層16aの表面に金属酸化膜32を形成して成る。



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 開口部を備えた外囲器と、該外囲器の開口部を閉塞するキャップと、上記外囲器の開口部とキャップとを接合させる封着材とから成る気密容器内に、少なくとも放電ガスと、複数の放電電極間に形成された放電間隙とを封入して成るサージ吸収素子において、上記キャップを、上記封着材と接する第 1 の金属層と、該第 1 の金属層よりも耐酸化性の強い第 2 の金属層との積層構造と成し、上記第 1 の金属層の表面の中、少なくとも上記封着材と接する部分に金属酸化膜が形成されていることを特徴とするサージ吸収素子。

【請求項 2】 上記封着材が、低融点ガラスであることを特徴とする請求項 1 に記載のサージ吸収素子。

【請求項 3】 上記第 1 の金属層が、上記封着材と熱膨張係数が略等しい金属によって形成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のサージ吸収素子。

【請求項 4】 上記第 1 の金属層が、42・6 合金によって形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載のサージ吸収素子。

【請求項 5】 上記第 2 の金属層が、上記第 1 の金属層と熱膨張係数が略等しい金属によって形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載のサージ吸収素子。

【請求項 6】 上記第 2 の金属層が、50Ni・Fe 合金によって形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れかに記載のサージ吸収素子。

【請求項 7】 上記放電電極間に、電圧非直線抵抗体が接続されていることを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れかに記載のサージ吸収素子。

【請求項 8】 開口部を備えた外囲器と、該外囲器の開口部を閉塞するキャップと、上記外囲器の開口部とキャップとを接合させる封着材とから成る気密容器内に、少なくとも放電ガスと、複数の放電電極間に形成された放電間隙とを封入して成り、上記キャップを、上記封着材と接する第 1 の金属層と、該第 1 の金属層よりも耐酸化性の強い第 2 の金属層との積層構造と成し、上記第 1 の金属層の表面の中、少なくとも上記封着材と接する部分に金属酸化膜を形成して成るサージ吸収素子の製造方法であって、上記金属酸化膜を、上記キャップ全体を湿潤水素中に保持し、これに加熱処理を施すことによって形成することを特徴とするサージ吸収素子の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】 この発明はサージ吸収素子及びその製造方法に係り、特に、外囲器の開口部とキャップを封着材を介して気密に接合して気密容器を形成し、該気密容器内に少なくとも放電ガスと放電間隙を封入した構造を備えたサージ吸収素子及びその製造方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 従来、電子機器に侵入する過渡的な異常

電圧や誘導雷等のサージから電子回路素子を保護するため、気密容器内に封入した放電間隙における放電現象を利用したサージ吸収素子が用いられている。図 4 はその一例を示すものであり、このサージ吸収素子 50 は、気密容器 52 内に Ni・Fe 合金等より成る一対の放電電極 54 を所定の距離を隔てて対向配置して、両放電電極 54 間に放電間隙 56 を形成すると共に、両放電電極 54 間に ZnO 等より成る電圧非直線抵抗体 58 を接続し、所定の放電ガスを封入して成る。

【0003】 上記気密容器 52 は、両端が開口した円筒状の外囲器 60 と、該外囲器 60 の開口部 62 を閉塞する一対のキャップ 64 と、上記外囲器 60 の開口部 62 とキャップ 64 の内面との間に介在して両者間を気密に接合する封着材 66 より形成される。この封着材 66 は、低融点ガラスによって構成される。上記キャップ 64 の材質は、この封着材 66 と熱膨張係数が略等しいものとして、42・6 合金が選定される。上記放電電極 54 の基端部 54a は、このキャップ 64 の内面に溶接されている。また、キャップ 64 の外面には、ハンダ 68 を介してリード線 70 が接続される。あるいは、キャップ 64 の外面に、リード線 70 を溶接してもよい。上記外囲器 60 も、上記封着材 66 と熱膨張係数が略等しいフォスステライトにより形成される。

【0004】 しかして、上記リード線 70 を介して定格以上のサージが印加されると、まず上記電圧非直線抵抗体 58 が通電してサージの吸収が直ちに開始され、このサージ電流値と電圧非直線抵抗体 58 の抵抗値との積に相当する電圧降下が生じることとなる。そして、サージ電流量の増加に伴って上記電圧降下も増大し、これが上記放電間隙 56 の放電開始電圧以上となった時点で、即座に放電間隙 56 にグロー放電を経てアーク放電が生成され、このアーク放電の大電流を通じてサージの本格的な吸収が実現される。このように、このサージ吸収素子 50 は、放電間隙 56 と電圧非直線抵抗体 58 との並列接続構造を備えているため、バリスタの速応性と、アレスタの大電流耐量性を兼ね備えた、優れたサージ吸収特性を発揮し得るものである。

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】 上記のように、キャップ 64 は封着材 66 の熱膨張係数に適合させる関係で 42・6 合金によって形成されているが、この 42・6 合金はそのままの状態では封着材 66 との馴染みが悪く、外囲器 60 を気密に封止することができないため、その表面に金属酸化膜を形成し、両者間の馴染みを良好にすることが行われている。すなわち、キャップ 64 の内面に予め放電電極 54 を溶接した状態で、全体に湿潤水素処理を施し、キャップ 64 の表面に緻密な凹凸を備えた深緑色の酸化クロム膜を強固に形成することにより、封着材 66 との接合力を高めている。

【0006】 しかしながら、この金属酸化膜の形成に際しては、キャップ 64 の内面のみならず、外面にまでも絶

緑性の金属酸化膜が形成されてしまうため、リード線70等との電気的接続を実現するためには、後でキャップ64外面の金属酸化膜を研磨して除去する工程が不可欠となり、製造の煩雑化及び製造コストの上昇を招いていた。また、この金属酸化膜は、キャップ64表面を極めて強固に覆っているため、これを除去する過程で熱的・機械的な衝撃によってキャップ64やサージ吸収素子50本体を破損したり、有害な粉塵が発生するといった問題が生じる。もちろん、キャップ64の外面を予めマスクで覆っておき、金属酸化膜形成後にそのマスクを剥がすようにすれば、キャップ64の外面に金属酸化膜が形成されることを回避できるが、今度はそのマスクの被覆・剥離工程自体が大きな負担となるため、問題の本質的な解決とはなり得ない。

【0007】この発明は、上記従来の問題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、外囲器の開口部を閉塞するキャップ内面に、封着材との馴染みを良好にするための金属酸化膜を形成する際に、同時にキャップ外面に絶縁性の酸化膜が強固に形成されてしまうことのないサージ吸収素子を実現することにある。また、このようなサージ吸収素子の製造方法を実現することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、この発明に係るサージ吸収素子は、開口部を備えた外囲器と、該外囲器の開口部を閉塞するキャップと、上記外囲器の開口部とキャップとを接合させる封着材とから成る気密容器内に、少なくとも放電ガスと、複数の放電電極間に形成された放電間隙とを封入して成るサージ吸収素子において、上記キャップを、上記封着材と接する第1の金属層と、該第1の金属層よりも耐酸化性の強い第2の金属層との積層構造と成し、上記第1の金属層の表面の中、少なくとも上記封着材と接する部分に金属酸化膜が形成されていることを特徴とする。この第1の金属層表面の金属酸化膜は、例えば、湿潤水素中で上記キャップ全体に加熱処理を施すことによって形成される。

【0009】上記封着材は、例えば低融点ガラスによって構成される。上記第1の金属層は、上記封着材と熱膨張係数が略等しい金属によって形成されることが望ましく、その一例として42・6合金が該当する。この42・6合金は、Niを42%、Crを6%を含有し、残りの成分をFeで構成した合金である。上記第2の金属層は、上記第1の金属層と熱膨張係数が略等しい金属によって形成されることが望ましく、例えば50Ni・Fe合金が該当する。この50Ni・Fe合金は、NiとFeを1：1の比率で含有するものである。この発明は、上記放電電極間に、電圧非直線抵抗体を接続したタイプのサージ吸収素子にも応用できる。

【0010】

【作用】キャップを構成する第2の金属層は、第1の金属層よりも耐酸化性に優れるため、キャップ全体に酸化処理を施しても、第2の金属層の表面に絶縁性の金属酸化膜が強固に形成されることがなく、したがってリード線等の接続に際し、キャップ外面を研磨して金属酸化膜を除去する必要がほとんどない。これに対し、第1の金属層の表面には金属酸化膜が強固に形成されるため、封着材との馴染みが良好となり、キャップによって外囲器の開口部を気密に閉塞できる。

【0011】

【実施例】以下、添付図面に基づき、本発明の実施例を説明する。図1は、本発明に係る第1のサージ吸収素子10を示す断面図である。この第1のサージ吸収素子10は、両端が開口した円筒状の外囲器12と、該外囲器12の両端開口部14を閉塞する一対のキャップ16と、該キャップ16の内面と外囲器12の開口部14とを気密に接合させる封着材18とから成る気密容器20内に、一対の放電電極22を所定の距離を隔てて配置し、両放電電極22間に放電間隙24を形成すると共に、両放電電極22間に電圧非直線抵抗体26を接続し、以て放電間隙24と電圧非直線抵抗体26との並列接続構造を実現している。この気密容器20内には、Ne、He、Ar、Xe等の希ガスを主体とした放電ガスが充填されている。また、上記キャップ16の外面には、ハンダ28を介してリード線30が接続されている。あるいは、このキャップ16の外面に、リード線30を溶接してもよい。

【0012】上記封着材18は、フリットガラス等の低融点結晶化ガラスより成る。また、上記外囲器12は、この封着材18と熱膨張係数が略等しいフォルステライトによって形成されている。あるいは、アルミナ等、他のセラミックやガラス等の絶縁材によって形成してもよい。上記放電電極22は、FeやNi、あるいはNi・Fe合金など放電特性の良好な金属材料よりなり、各放電電極22の基端部22aは上記キャップ16内面の略中央部に溶接されている。また、上記電圧非直線抵抗体26は、ZnOを円柱状に加工したものであり、その両端面が導電性接着剤を介して各放電電極22の先端凹部22bに接続されている。

【0013】上記キャップ16は、第1の金属層16aと第2の金属層16bとを積層させた、厚さ0.2～0.4mmのクラッド材より成り、内面側に位置する第1の金属層16aは、上記封着材18と熱膨張係数の略等しい42・6合金より構成されると共に、外面側に位置する第2の金属層16bは、42・6合金よりも耐酸化性が強いNiやNi・Fe合金より構成される。特に、NiとFeの含有率が約1：1の50Ni・Fe合金を用いれば、第1の金属層16aと第2の金属層16bの熱膨張係数を略等しくすることができる。なお、第1の金属層16aと第2の金属層16bの層厚比は1：1に設定されているが、これは必要に応じて調節することが可能である。図2に示し

たように、第 1 の金属層 16 a の表面には、酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) より成る深緑色の金属酸化膜 32 が形成されている。

【0014】この第 1 のサージ吸収素子 10 は、以下の手順によって製造される。まず、円板状と成されたクラッド材にプレス加工を施し、その周縁を第 1 の金属層 16 a 側に立ち上げてフランジ 16 c を形成してキャップ 16 と成し、その第 1 の金属層 16 a の略中央部に予め放電電極 22 を溶接しておく。つぎに、このキャップ 16 に、放電電極 22 を接続したままの状態では湿潤水素処理を施して、第 1 の金属層 16 a 表面における、上記放電電極 22 が接続されていない部分に金属酸化膜 32 を形成する。この湿潤水素処理とは、水中を通過させて水蒸気を含ませた水素ガス雰囲気中にキャップ 16 を保持し、 $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$  の温度で数十分間の加熱を行うものであり、この過程において、 $42 \cdot 6$  合金に含まれた  $\text{Cr}$  が水分中の  $\text{O}$  と結合して  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  となる。なお、この湿潤水素処理において酸化されるのは、 $42 \cdot 6$  合金より成る第 1 の金属層 16 a の露出部分だけであり、 $\text{Ni} \cdot \text{Fe}$  合金より成る第 2 の金属層 16 b 及び放電電極 22 の表面はほとんど変化しない。このため、第 1 の金属層 16 a に金属酸化膜 32 を形成した後に、放電電極 22 の表面及びキャップ 16 の外面を研磨する必要はほとんどなく、研磨するとしても極僅かの作業で足りる。

【0015】つぎに、何れか一方のキャップ 16 に接続された放電電極 22 の先端凹部 22 b に、導電性接着剤を介して電圧非直線抵抗体 26 の一端を接続すると共に、上記外囲器 12 の一方の開口部 14 の端面付近に低融点結晶化ガラスの粉末を含むペーストを塗布し、これを上記キャップ 16 内面の金属酸化膜 32 に当接させ、上記ペースト中のガラス以外の成分（バインダや溶剤、結着剤等）を分解・蒸発させ得る温度 ( $200 \sim 300^\circ\text{C}$ ) で一旦加熱して、これら不要成分を除去する。その後、上記ガラスの結晶化温度である  $450^\circ\text{C}$  で再加熱し、ペースト中のガラス成分を結晶化させて封着材 18 を形成し、該封着材 18 を介して外囲器 12 の開口部 14 とキャップ 16 とを気密に接合させる。

【0016】続いて、他方のキャップ 16 に接続された放電電極 22 の先端凹部 22 b に導電性接着剤を塗布すると共に、該キャップ 16 内面の金属酸化膜 32 付近に上記と同様のペーストを塗布し、これを  $200 \sim 300^\circ\text{C}$  で一旦加熱して、ペースト中のガラス以外の成分を除去した後、該ガラスの熔融温度以上で、かつ結晶化温度よりも若干低い温度 ( $400^\circ\text{C}$  程度) で加熱して半硬化状態としておく。つぎに、該キャップ 16 を外囲器 12 の他方の開口部 14 に係合して半硬化状態のガラスを該開口部 14 の端面に当接させ、これらをチャンバ内に配置して真空排気を施した後、所定の放電ガスを内部に充填させる。その後、 $450^\circ\text{C}$  で再加熱し、上記半硬化状態のガラスを結晶化させて封着材 18 を形成し、該封着材 18 を介して

外囲器 12 の開口部 14 とキャップ 16 とを気密に接合させる。なお、半硬化状態のガラスの表面には微細な凹凸があるため、これを上記のように開口部 14 の端面に当接させると両者間に隙間が生じ、該隙間を介して上記の真空排気及び放電ガスの充填が実現されるのである。これに対し、 $450^\circ\text{C}$  で再加熱を施すと、半硬化状態のガラスが一旦熔融した後、結晶化して完全な硬化状態となるため、気密性を備えた封着材 18 が得られるものである。

【0017】図 2 に示すように、封着材 18 は外囲器 12 の端面とキャップ 16 内面間のみならず、外囲器 12 の外面先端部とキャップ 16 のフランジ 16 c 内面との間、及び外囲器 12 の内面先端部とキャップ 16 内面間にも配されており、しかも、キャップ 16 内面の金属酸化膜 32 には緻密な凹凸が多数形成されているため、キャップ 16 内面と封着材 18 との馴染みが極めて良好となり、金属酸化膜 32 と封着材 18 とのイオン結合により、両者は強固に接合される。最後に、上記キャップ 16 外面に、ハンダ 28 を介してリード線 30 を接続することにより、第 1 のサージ吸収素子 10 が完成する。

【0018】なお、外囲器 12、封着材 18、第 1 の金属層 16 a 及び第 2 の金属層 16 b を構成する材料として、それぞれの熱膨張係数が略共通となるものを選定しているため、封着材 18 の上記加熱・焼成工程において、接合部分に亀裂や歪みが生じるおそれがなく、高い気密性を維持できる。また、上記電圧非直線抵抗体 26 は比較的熱に弱い、封着材 18 として低融点結晶化ガラスを選定したため、その加熱・焼成工程においても僅か  $450^\circ\text{C}$  にしかならず、電圧非直線抵抗体 26 が熱劣化を起こすことはない。

【0019】図 3 は、この発明に係る第 2 のサージ吸収素子 40 を示すものである。この第 2 のサージ吸収素子 40 は、両端が開口した円筒状の外囲器 12 と、該外囲器 12 の両端開口部 14 を閉塞する一対のキャップ 16 と、該キャップ 16 の内面と外囲器 12 の開口部 14 とを気密に接合させる封着材 18 から成る気密容器 20 内に、一対の放電電極 22 を所定の距離を隔てて配置し、両放電電極 22 間に放電間隙 24 を形成すると共に、所定の放電ガスを充填して成る。また、上記キャップ 16 の外面には、ハンダ 28 を介してリード線 30 が接続されている。

【0020】上記封着材 18 は低融点結晶化ガラスより成り、上記外囲器 12 は該封着材 18 と熱膨張係数が略等しいフォスフェイトによって形成されている。上記放電電極 22 は、 $\text{Ni} \cdot \text{Fe}$  合金など放電特性の良好な金属材より成り、各放電電極 22 の基端部 22 a は上記キャップ 16 内面の略中央部に溶接されている。上記キャップ 16 は、第 1 の金属層 16 a と第 2 の金属層 16 b を積層させた、厚さ  $0.2 \sim 0.4 \text{ mm}$  のクラッド材より成り、内面側に位置する第 1 の金属層 16 a は、上記封着材 18 と熱膨張係数の略等しい  $42 \cdot 6$  合金より構成されると共に、外面側に位置する第 2 の金属層 16 b は、 $42 \cdot 6$  合金よりも耐酸

化性が強く、しかも 42・6 合金と略等しい熱膨張係数を備えた 50Ni・Fe 合金より構成されている。また、図示は省略したが、第 1 の金属層 16a の表面には、酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) より成る金属酸化膜が形成されている。

【0021】すなわち、この第 2 のサージ吸収素子 40 は、上記第 1 のサージ吸収素子 10 から電圧非直線抵抗体 26 を取り除いた点に特徴があり、他の構成は第 1 のサージ吸収素子 10 と実質的に同じである。したがって、キャップ 16 に湿潤水素処理を施す際に、封着材 18 と接するキャップ 16 内面 (第 1 の金属層 16a) にのみ金属酸化膜 32 が形成され、リード線 30 等と接続されるキャップ 16 外面 (第 2 の金属層 16b) には、電気的接続を阻害する金属酸化膜がほとんど形成されないという効果も、同様に享受することができる。

#### 【0022】

【発明の効果】本発明に係るサージ吸収素子にあっては、上記のように外囲器の開口部を閉塞するキャップを、封着材と接する第 1 の金属層と、該第 1 の金属層よりも耐酸化性の強い第 2 の金属層との積層構造と成したため、キャップ内面に封着材との馴染みを良好にするための金属酸化膜を形成する際に、同時にキャップ外面に金属酸化膜が強固に形成されてしまうことを防止できる。したがって、キャップ外面にリード線等を接続する際に、金属酸化膜を除去するための研磨作業が全く不要となるか、必要としても極簡単な研磨作業で済むため、\*

\* その分、製造の効率化及びコストの低廉化が図れる。また、研磨工程を通じてサージ吸収素子が劣化したり、有害な粉塵が発生するといった問題は当然に生じない。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係るサージ吸収素子の一例を示す断面図である。

【図 2】上記サージ吸収素子のキャップと封着材、及び外囲器との接合部分を示す拡大断面図である。

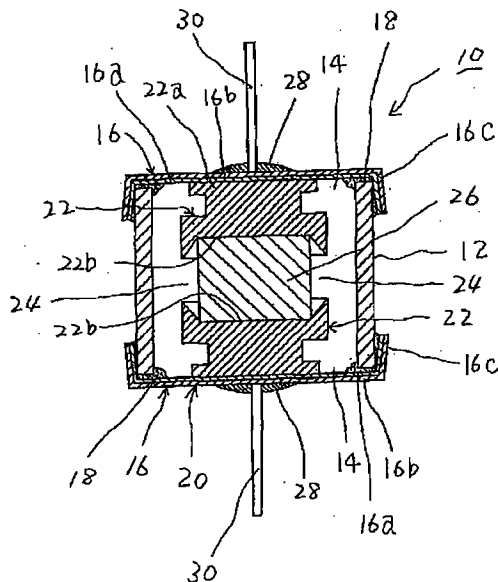
【図 3】本発明に係るサージ吸収素子の他の例を示す断面図である。

【図 4】従来のサージ吸収素子の一例を示す断面図である。

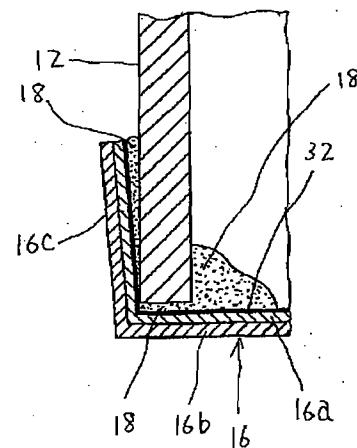
#### 【符号の説明】

- 10 第 1 のサージ吸収素子
- 12 外囲器
- 14 開口部
- 16 キャップ
- 16a 第 1 の金属層
- 16b 第 2 の金属層
- 18 封着材
- 20 気密容器
- 22 放電電極
- 24 放電間隙
- 26 電圧非直線抵抗体
- 32 金属酸化膜
- 40 第 2 のサージ吸収素子

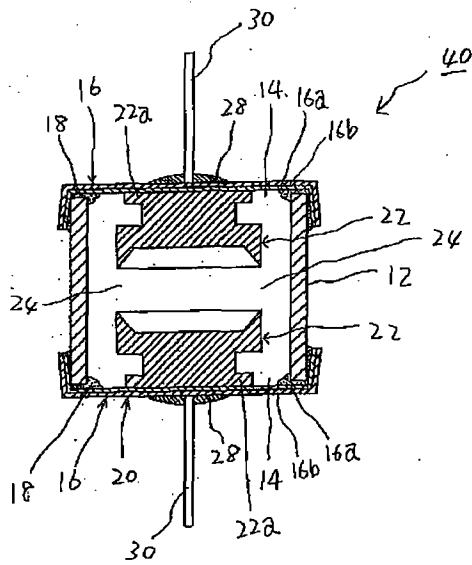
【図 1】



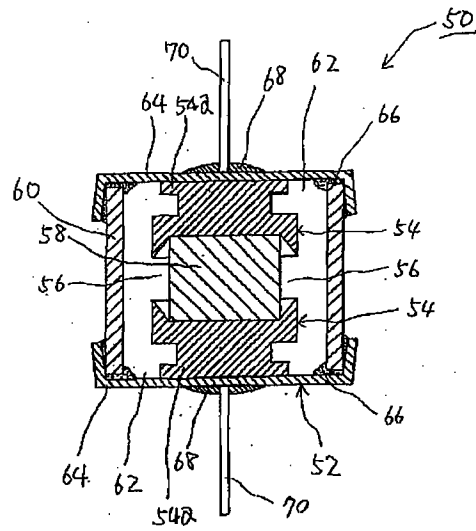
【図 2】



【図3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成6年8月22日

【手続補正1】

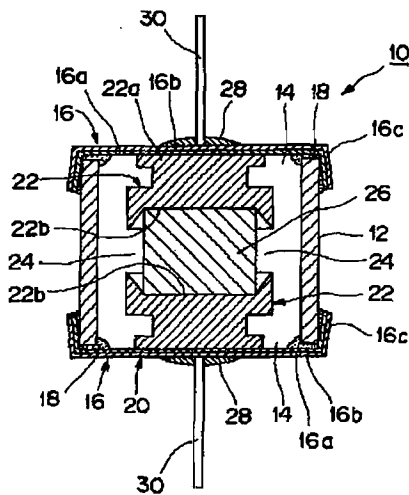
【補正対象書類名】図面

\* 【補正対象項目名】全図

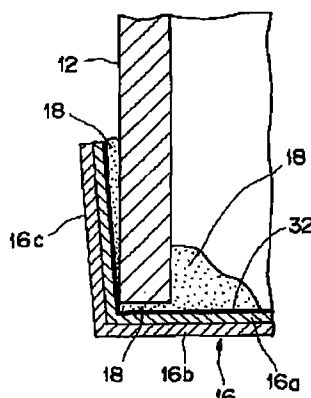
【補正方法】変更

\* 【補正内容】

【図1】



【図2】



【図3】

